

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 D 307-66

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 07 D 307-22

C 07 D 309-22

C 07 D 327-06

C 07 D 333-22

C 07 D 213-06

A 01 N 5-00

A 01 N 9-20

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 25 13 732 A1

⑪

Offenlegungsschrift 25 13 732

⑫

Aktenzeichen:

P 25 13 732.0

⑬

Anmeldetag:

27. 3. 75

⑭

Offenlegungstag:

16. 10. 75

⑳

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

2. 4. 74 Schweiz 4572-74

10. 2. 75 Schweiz 1591-75

⑤④

Bezeichnung:

Mikrobizide und wachstumsregulierende Mittel

⑦①

Anmelder:

CIBA-GEIGY AG, Basel (Schweiz)

⑦④

Vertreter:

Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.;
Zumstein jun., F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klingseisen, F., Dipl.-Ing.;
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦②

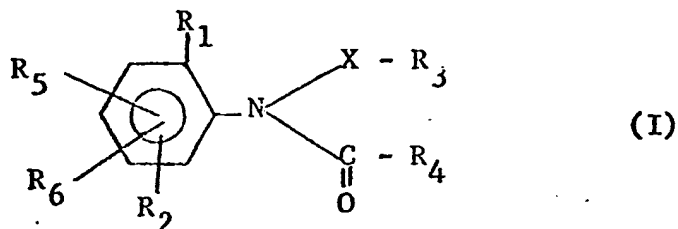
Erfinder:

Hubele, Adolf, Dr., Magden (Schweiz)

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. F. Zumstein
 Dr. R. Koenig - Dr. R. Koenig
 Dipl.-Ing. R. Koenig - Dipl.-Ing. R. Koenig
 Patentanwälte
 8 München 2, Bräuhausstraße 4 Deutschland

Mikrobizide und wachstumsregulierende Mittel

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I



worin

R_1 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen,

R_2 Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl oder Halogen,

R_5 Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl oder Halogen

R_6 Wasserstoff oder Methyl sind, wobei die Gesamtzahl von C-Atomen der Substituenten R_1 , R_2 , R_5 und R_6 im Phenylring die Zahl 8 nicht übersteigt,

X $-CH_2$ oder $-CH(CH_3)-$,

R_3 $-COOR'$ oder $-CON \begin{matrix} R'' \\ R''' \end{matrix}$ darstellen, wobei

R' , R'' und R''' unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Aethyl bedeuten und

509842/1025

R_4 einen gegebenenfalls durch Methyl und/ oder Halogen substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest mit 1 oder 2 Heteroatomen bedeutet, mit der Massgabe, dass der Phenylring einen weiteren Substituenten enthält, wenn er in 2,6- oder in 2,3,6-Stellung durch Methyl substituiert ist und wenn gleichzeitig R_4 den 2-Furanylrest und $-X-R_3$ den α -Propionsäuremethylester bedeuten, ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie Mittel, die diese Verbindungen als Wirkstoffe enthalten, und die Verwendung dieser Wirkstoffe als Mikrobizide und als pflanzenwachstumsregulierende Mittel.

Unter Alkyl und als Alkyl-Teil einer Alkoxy-Gruppe sind je nach Zahl der angegebenen Kohlenstoffatome folgende Gruppen zu verstehen: Methyl, Aethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder n-, iso-, sec- oder tert-Butyl. Als Halogen kommen Fluor, Chlor, Brom oder Jod in Frage.

Als 5-bis 6-gliedriger heterocyclischer Rest können z.B. genannt werden: Furan, Thiophen, Pyridin, Pyrimidin, 2,3-Dihydro-4H-pyran, 1,4-Oxathi-(2)-in, Tetrahydrofuran, Morpholin oder Piperidin, welche gegebenenfalls durch Methyl und/oder Halogen substituiert sein können.

Aus der Deutschen Offenlegungsschrift Nr. 2'006'471 sind das (2'-Methylfuranyl -3'-)-carbonyl-2,6-dimethylanilin und das (2'-Methylfuranyl -3')-carbonyl-2-methyl-6-chloranilin als Aktivsubstanzen mit mässiger Wirkung gegen gewisse Pilze (*Uromyces phaseoli*, *Alternaria solani*, *Rhizoctonia solani*) bekanntgeworden.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass Verbindungen mit der deutlich abweichenden Struktur der Formel I ein für die praktischen Bedürfnisse sehr günstiges Mikrobizid-Spektrum zum Schutze von Kulturpflanzen aufweisen. Kulturpflanzen seien im Rahmen vorliegender Erfindung beispielsweise Getreide, Mais, Reis, Gemüse, Zuckerrüben, Soja, Erdnüsse, Obstbäume, Zierpflanzen, vor allem aber Reben, Hopfen, Gurkengewächse (Gurken, Kürbis,

Melonen), Solanaceen wie Kartoffeln, Tabak und Tomaten, sowie auch Bananen-, Kakao- und Naturkautschuk-Gewächse.

Mit den Wirkstoffen der Formel I können an Pflanzen oder Pflanzenteilen (Früchte, Blüten, Laubwerk, Stengel, Knollen, Wurzeln) dieser und verwandter Nutzkulturen die auftretenden Pilze eingedämmt oder vernichtet werden, wobei auch später zuwachsende Pflanzenteile von derartigen Pilzen verschont bleiben. Die Wirkstoffe sind gegen die den folgenden Klassen angehörenden phytopathogenen Pilze wirksam: Ascomycetes (z.B. Erysiphaceae); Basidiomycetes wie vor allem Rostpilze; Fungi imperfecti; dann aber besonders gegen die der Klasse der Phycomycetes angehörenden Oomycetes wie Phytophthora, Peronospora, Pseudoperonospora, Pythium oder Plasmopara. Ueberdies wirken die Verbindungen der Formel I systemisch. Sie können ferner als Beizmittel zur Behandlung von Saatgut (Früchte, Knollen, Körner) und Pflanzenstecklingen zum Schutz vor Pilzinfektionen sowie gegen im Erdboden auftretende phytopathogene Pilze eingesetzt werden.

Bevorzugt als Mikrobizide sind Verbindungen der Formel I, bei denen R_1 Methyl bedeutet, R_2 in ortho-Position zur Aminogruppe steht und Methyl, Aethyl oder Chlor bedeutet, $-X-R_3$ die Gruppierung $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{COOR}' \end{array}$ besitzt, während R_4 , R_5 , R_6 und R' die angegebene Bedeutung haben. Diese sollen Verbindungsgruppe Ia genannt werden.

Unter diesen Verbindungen Ia sind diejenigen hervorzuheben, worin R_4 den durch eine Methylgruppe substituierten, vorzugsweise aber den unsubstituierten 2-Furanylstück bedeutet.

Innerhalb dieser letztgenannten Gruppe sind Verbindungen als Mikrobizide von besonderer Bedeutung, worin $-X-R_3$ die α -Propionsäuremethylester-Gruppe darstellt und worin die Gesamtzahl von C-Atomen bei den Substituenten R_1, R_2, R_5 und R_6 die Zahl 4 nicht übersteigt, beispielsweise die 2,3,5,6-Tetramethylanilin-, die 2,6-Dimethyl-3-äthylanilin oder 2,6-Dimethylanilin-Derivate sowie solche 2,6-Dimethylanilin-Derivate, die noch

einen anderen Substituenten R_5 oder R_6 im Phenylkern enthalten.

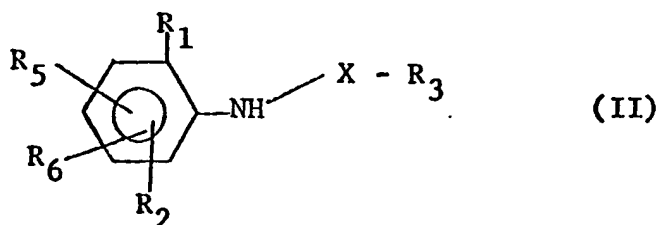
Unter der Verbindungsgruppe Ia befinden sich als weitere mikrobizid in Teilbereichen interessante Gruppe solche, worin R_4 einen gegebenenfalls durch ein oder zwei Methylgruppen substituierten 3-Furanylrest darstellt.

Unter den Verbindungen Ia sind ferner solche mit $R_4 = 2$ -Thienyl als Mikrobizide hervorzuheben.

Eine weitere, zur Pflanzenregulation bevorzugte Verbindungsgruppe sind solche der Formel I, bei denen R_1 Methyl oder Aethyl bedeutet, R_2 in ortho-Position zur Aminogruppe steht und Methyl, Aethyl oder Chlor bedeutet, $-X-R_3$ die Gruppierung $-CH_2-CON(R'')(R''')$ darstellt, während R_4 , R_5 , R_6 , R'' und R''' die angegebene Bedeutung haben.

Unter Pflanzenregulation soll in erster Linie die retardierende Steuerung der natürlichen Pflanzenentwicklung verstanden werden, vornehmlich die wünschenswerte Reduktion der Pflanzengrösse, insbesondere der Wuchshöhe. Diese Wuchsreduktion wird an mono- und dicotylen Pflanzen, insbesondere an Gräsern, Getreidekulturen, Soja und Zierpflanzen beobachtet.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel I erfolgt erfindungsgemäss beispielsweise durch Acylierung einer Verbindung der Formel II

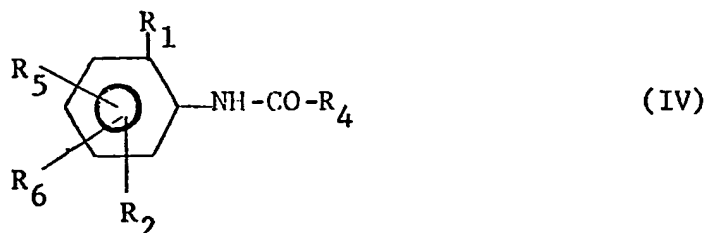


mit einer Carbonsäure der Formel III



oder ihrem Säurehalogenid, Säureanhydrid oder Ester, in Einzelfällen auch mit einem ihrer Säureamide (Umamidierung).

Nach einer anderen erfindungsgemässen Methode können die Verbindungen der Formel I auch aus den Acylaniliden der Formel IV



mit Butyl-Lithium oder Na-Hydrid in das entsprechende Alkalisalz überführt werden, welches dann mit einer Verbindung der Formel V



zum gewünschten Endprodukt führt, oder aus den Acylaniliden der Formel IV mit der Verbindung der Formel V in Gegenwart eines Alkalicarbonats (wie Na_2CO_3 oder K_2CO_3) als Protonenakzeptor, vorzugsweise unter Zusatz katalytischer Mengen Alkalijod (wie KJ) hergestellt werden.

In den Formeln II, III, IV und V haben R_1 bis R_6 und X die für Formel I angegebene Bedeutung, während "Hal" für ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Brom, oder einen anderen leicht abspaltbaren Rest steht. Der Begriff "Säurehalogenid" steht vorzugsweise für das Säurechlorid oder Säurebromid.

Die Umsetzungen können in An- oder Abwesenheit von gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln durchgeführt werden. Es kommen beispielsweise folgende in Frage: aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Petroläther; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid, Äthylenchlorid, Chloroform; Äther und ätherartige Verbindungen wie Dialkyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran; Nitrile wie Acetonitril; N,N-dialkylierte Amide wie Dimethylformamid; wasserfreie Essigsäure, Dimethylsulfoxid, Ketone wie Methyläthylketon und Gemische solcher Lösungsmittel untereinander.

Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 0° und 180° C, vorzugsweise zwischen 20° und 120° . In manchen Fällen ist die Verwendung von säurebindenden Mitteln bzw. Kondensationsmitteln vorteilhaft. Als solche kommen tertiäre Amine wie Trialkylamine (z.B. Triäthylamin), Pyridin und Pyridinbasen, oder anorganische Basen, wie die Oxide und Hydroxide, Hydrogencarbonate und Carbonate von Alkali- und Erdalkalimetallen sowie Natriumacetat in Betracht. Als säurebindendes Mittel kann ausserdem beim ersten Verfahren ein Ueberschuss des jeweiligen Anilinderivates der Formel II dienen.

Das von Verbindungen der Formel II ausgehende Herstellungsverfahren kann auch ohne säurebindende Mittel durchgeführt werden, wobei in einigen Fällen das Durchleiten von Stickstoff zur Vertreibung des gebildeten Halogenwasserstoffs angezeigt ist. In anderen Fällen ist ein Zusatz von Dimethylformamid als Reaktionskatalysator sehr vorteilhaft.

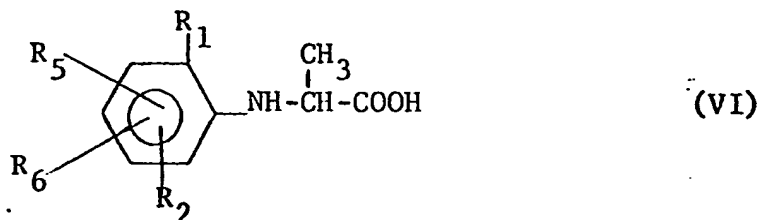
Einzelheiten zur Herstellung der Zwischenprodukte der Formel II kann man den Methoden entnehmen, wie sie allgemein für die Herstellung von Anilino-alkansäureestern in folgenden Publikationsorganen angegeben werden:

J.Org. Chem. 30, 4101 (1965),
Tetrahedron 1967, 487,
Tetrahedron 1967, 493,

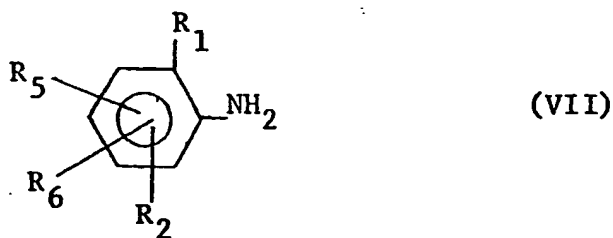
Die Verbindungen der Formel I mit der Bedeutung $X = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{*CH}- \end{array}$ besitzen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (*) und können auf übliche Art in optische Antipoden gespalten werden. Hierbei besitzt die enantiomere D-Form die stärkere mikrobizide Wirkung.

Im Rahmen der Erfindung sind demgemäss diejenigen Verbindungen, ihre Mittel und ihre Verwendung bevorzugt, welche sich auf die D-Konfigurationen der Formel I beziehen. Diese D-Formen besitzen bei der Messung in Aethanol oder Aceton in der Regel einen negativen Drehungswinkel.

Zur Herstellung der reinen optischen D-Antipoden wird z.B. die racemische Verbindung der Formel VI



worin R_1 , R_2 , R_5 und R_6 die für Formel I genannte Bedeutung haben, hergestellt und dann in an sich bekannter Weise mit einer N-haltigen optisch aktiven Base zum entsprechenden Salz umgesetzt. Durch fraktionierte Kristallisation des Salzes und nachfolgende Freisetzung der mit dem optischen D-Antipoden angereicherten Säure der Formel VI und gegebenenfalls Wiederholung (auch mehrfache Wiederholung) der Salzbildung, Kristallisation und Freisetzung der α -Anilinopropionsäure der Formel VI gewinnt man stufenweise die reine D-Form. Aus dieser lässt sich dann, soweit erwünscht, auf übliche Art, z.B. in Gegenwart von HCl oder H_2SO_4 , mit Methanol oder Aethanol die optische D-Konfiguration des der Formel II zugrundeliegenden Esters herstellen, oder mit dem entsprechenden Amin der Formel $HN(R'')(R''')$ das der Formel II entsprechende Amid herstellen. Als optisch aktive organische Base kommt z.B. α -Phenyläthylamin in Frage. Anstelle der fraktionierten Kristallisation lässt sich die enantiomere D-Form der Formel VI auch durch Austausch der Hydroxylgruppe in der natürlich vorkommenden L-(+)-Milchsäure gegen Halogen und Weiterreaktion dieses Produkts unter Konfigurationsumkehr mit dem gewünschten Anilin der Formel VII



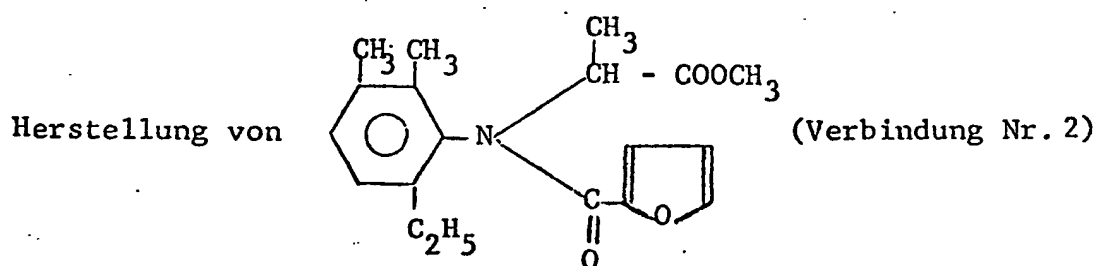
gewinnen.

Unabhängig von der optischen Isomerie wird in der Regel eine Atropisomerie um die Phenyl—N< Achse in den Fällen beobachtet, wo der Phenylring mindestens in 2,6-Stellung und gleichzeitig unsymmetrisch zu dieser Achse (gegebenenfalls also auch durch die Anwesenheit zusätzlicher Substituenten) substituiert ist. Diese Erscheinung ist bedingt durch die sterische Hinderung der zusätzlich am N-Atom des Anilins der Formel VII eingeführten Reste $-X-R_3$ und $-CO-R_4$.

Sofern keine gezielte Synthese zur Isolierung reiner Isomere durchgeführt wird, fällt normalerweise ein Produkt als Gemisch zweier optischer Isomere oder zweier Atropisomere oder als Gemisch dieser vier möglichen Isomere an. Die grundsätzlich günstigere fungizide Wirkung der enantiomeren D-Form (im Vergleich zur D,L-Form oder zur L-Form) bleibt jedoch erhalten und wird nicht nennenswert durch die Atropisomerie beeinflusst.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung, ohne dieselbe einzuschränken. Die Temperaturangaben beziehen sich auf Celsiusgrade. Sofern nicht anders vermerkt, ist bei der Nennung eines Wirkstoffs der Formel I, der in optisch aktiven Formen auftreten kann, stets das racemische Gemisch gemeint.

Beispiel 1



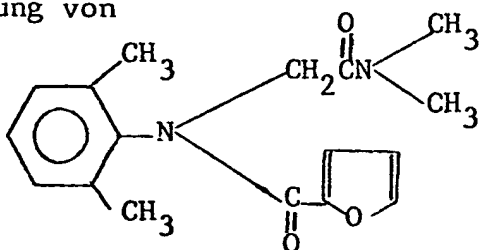
N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-(furan-(2'')-carbonyl)-2,3-dimethyl-6-aethylanilin.

- a) 100g 2,3-Dimethyl-6-aethylanilin, 223 g 2-Brompropionsäuremethylester und 84 g NaHCO_3 wurden 17 Std. bei 140° gerührt, dann gekühlt, mit 300 ml Wasser verdünnt und mit Diäthyläther extrahiert. Der Extrakt wurde mit wenig Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Äther abgedampft. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen 2-Brompropionsäuremethylesters wurde das Rohprodukt im Hochvakuum destilliert; Sdp. $88-90^\circ\text{C}/0,04$ Torr.
- b) Zu 17 g des gemäss a) erhaltenen Esters, 2 ml Dimethylformamid und 150 ml abs. Toluol wurden unter Rühren 13 g Furan-2-carbonsäurechlorid zugetropft und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch Anreiben mit Petroläther zur Kristallisation gebracht; Smp. $110,5-126^\circ\text{C}$ (Äthylacetat/Petroläther). Die Verbindung Nr. 2 ist das Gemisch von zwei Diastereomerenpaaren.

Wenn man die D-Form des α -(2,3-Dimethyl-6-aethylanilino)-propionsäuremethylester mit Furan-(2)-carbonsäure oder einem ihrer reaktionsfähigen Derivate acyliert, erhält man die D-Formen der beiden Atropisomeren (Verb. 2a und 2b).

Beispiel 2

Herstellung von



(Verbindung Nr. 47)

N-(Dimethylaminocarbonylmethyl)-N-(furan-(2'')-carbonyl)-2,6-dimethylanilin.

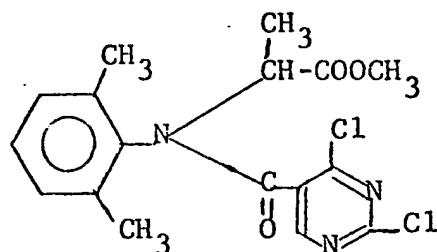
28 g des gemäss Beispiel 1 analog hergestellten N-(Methoxycarbonylmethyl)-N-(furan(2'')-carbonyl)-2,6-dimethylanilins, Smp. $98-99^\circ$, werden einen Tag mit 150 ml 40 %iger wässriger Dimethylamin-Lösung und 0,5 g Triäthylendiamin bei Raumtemperatur gerührt.

Nicht umgesetztes Ausgangsmaterial wird durch zweimalige Aetherextraktion beseitigt, und dann wird die wässrige Phase am Rotationsverdampfer eingedampft. Das zurückgebliebene viskose Öl wird durch Anreiben mit Hexan zur Kristallisation gebracht.

Nach dem Umkristallisieren aus Hexan/Tetrahydrofuran besitzt das Endprodukt einen Schmelzpunkt von 142 - 145° C.

Beispiel 3

Herstellung von



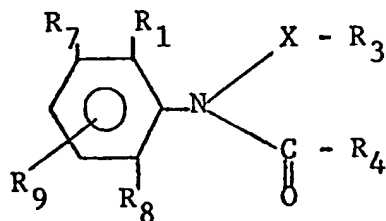
(Verbindung Nr.114)

N-(1'-Methoxycarbonyläthyl)-N-(2'',4''-dichlorpyrimidin-(5'')-carbonyl)-2,6-dimethylanilin.

Zu 20,7 g N-(1'-Methoxycarbonyläthyl)-2,6-dimethylanilin, 2 ml Dimethylformamid und 150 ml Chlorbenzol wurden unter Rühren 25,4 g 2,4-Dichlor-pyrimidin-5-carbonsäurechlorid in 50 ml Chlorbenzol innerhalb von 20 Min. zugetropft, wobei die Temperatur um 10° anstieg. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch drei Stunden auf 110° erhitzt und der gebildete Chlorwasserstoff durch Durchleiten von Stickstoff beseitigt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt durch Anreiben mit Petroläther zur Kristallisation gebracht. Das durch Umkristallisieren aus Isopropanol gereinigte Endprodukt hatte einen Schmelzpunkt von 136-137° C.

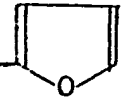
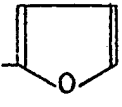
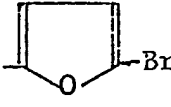
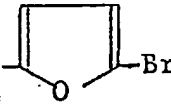
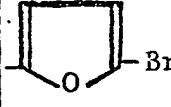
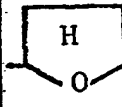
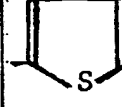
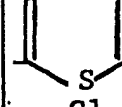
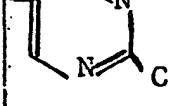
11

Auf diese Art oder nach einer der oben angegebenen Methoden werden folgende im Phenylkern tri- oder tetrasubstituierte Verbindungen der Formel Ib hergestellt: ($R_1 = 2$ -Stellung)

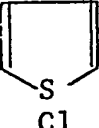
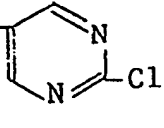
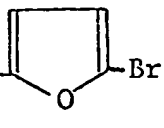
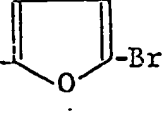
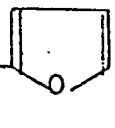
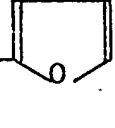
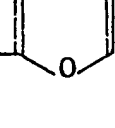
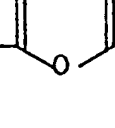
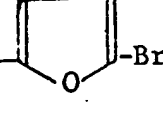


(Ib)

Verb.	R_1	R_7	R_8	R_9	$-X-R_3$	R_4	Physikal. Konstante
1	CH_3	CH_3	CH_3	5- CH_3	$-CH-COOCH_3$ $ $ CH_3		Smp. 109-111°
2	CH_3	CH_3	C_2H_5	H	$-CH-COOCH_3$ $ $ CH_3		Smp. 110,5-126°
3	C_2H_5	CH_3	CH_3	H	$-CH-COOCH_3$ $ $ CH_3		Sdp. 176-177°/0,05T
4	CH_3	CH_3	Cl	H	$-CH-COOCH_3$ $ $ CH_3		Smp. 82-86°
5	CH_3-O-	CH_3	Cl	H	$-CH-COOCH_3$ $ $ CH_3		Oel
6	CH_3	Br	CH_3	H	$-CH-COOCH_3$ $ $ CH_3		Smp. 83-111°

Verb.	R ₁	R ₇	R ₈	R ₉	-X-R ₃	R ₄	Physikal. Konstante
7	CH ₃	H	CH ₃	4-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 113-114°
8	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 95-101°
9	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 88-91°
10	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -COOCH ₃		Oel
11	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CON(CH ₃) ₂		Smp. 132-139°
12	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Sdp. 171-176°/0,2Torr
13	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Sdp. 178-184°/0,2Torr
14	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Sdp. 171-176°/0,2Torr
15	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 126-132°

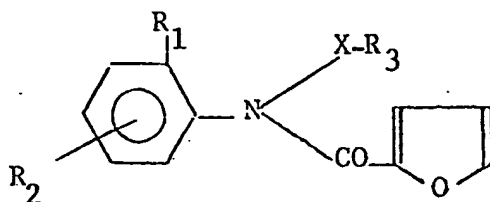
13

Verb.	R ₁	R ₇	R ₈	R ₉	-X-R ₃	R ₄	Physikal. Konstante
16	CH ₃	H	CH ₃	4-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Oel
17	CH ₃	H	CH ₃	4-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-CCOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 147-150°
18	CH ₃	H	CH ₃	4-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CHCOOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 104-107°
19	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Oel
20	CH ₃	H	CH ₃	4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 106-110°
21	CH ₃	H	CH ₃	4-Br	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 113-115°
22	CH ₃	H	Cl	4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 125-128°
23	CH ₃	H	Cl	4-Br	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 132-134°
24	CH ₃	H	CH ₃	4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 108-111°

14

Im Folgenden werden Verbindungen genannt, die im Phenylkern mono- oder disubstituiert sind.

Darunter wären Verbindungen der Formel



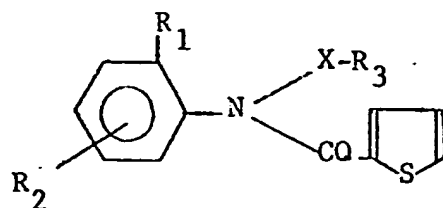
zu nennen:

Verb.	R ₁	R ₂	-X-R ₃	Physikal. Konstante
25	CH ₃	6-CH ₃	-CH-COO-C ₂ H ₅ CH ₃	Smp. 90-94°
26	CH ₃	H	-CH-COOCH ₃ CH ₃	Sdp. 126-148°/ 0,02 Torr
27	CH ₃	3-CH ₃	-CH-COOCH ₃ CH ₃	Sdp. 151°/0,03Torr
28	CH ₃	4-CH ₃	-CH-COOCH ₃ CH ₃	Smp. 89-91°
29	CH ₃	5-CH ₃	-CH-COOCH ₃ CH ₃	Smp. 114-116°
30	CH ₃	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -COOCH ₃	Smp. 91-94°
31	CH ₃	6-Cl	-CH-COOC ₂ H ₅ CH ₃	Smp. 112-113°

Verb.	R ₁	R ₂	-X-R ₃	Physikal. Konstante
32	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-CO-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Smp. 128-130°
33	Cl	5-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Smp. 110-112°
34	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CO-NH ₂	Smp. 127-128°
35	CH ₃	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Smp. 92-93°
36	nC ₄ H ₉ -O-	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Sdp. 170-173°/ 0,04 Torr
37	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-CO-NHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Smp. 141-143°
38	iso-C ₃ H ₇	6-isoC ₃ H ₇	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Smp. 86-96°
39	iso-C ₃ H ₇	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Sdp. 158°/0,03Torr
40	F	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Sdp. 150°/0,03Torr
41	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Sdp. 155°/0,05Torr
42	Cl	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Smp. 113-116°

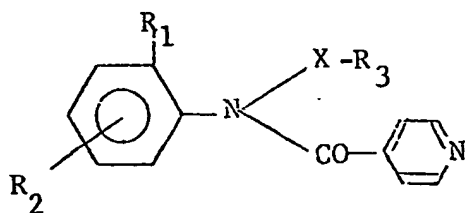
Verb.	R ₁	R ₂	-X-R ₃	Physikal. Konstante
43	J	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Sdp. 145°/0,2Torr
44	Br	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Sdp. 145°/0,05Torr
45	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -COOCH ₃	Smp. 98-99°
46	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -CO-NHCH ₃	Smp. 164-165°
47	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -CO-N(CH ₃) ₂	Smp. 142-145°
48	CH ₃	4-CH ₃ O-	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Sdp. 168° /0,07Torr
49	CH ₃	4-sec. C ₄ H ₉ O	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Sdp. 178°/ 0,05Torr.
50	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CO-N(CH ₃) ₂	Smp. 178-181°
51	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -COOCH ₃	Smp. 88°
52	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CO-NHC ₂ H ₅	Smp. 158-159°

Dazu zählen auch Verbindungen der Formel



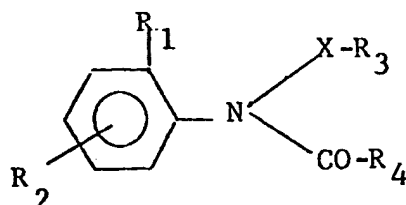
Verb.	R ₁	R ₂	-X-R ₃	Physikal. Konstante
53	CH ₃	6-CH ₃	-CH-COOCH ₃ CH ₃	Sdp. 160-175° / 0,2 Torr
54	CH ₃	6-CH ₃	-CH-COOCH ₃ CH ₃	(D) -Form Smp. 91-92° [α] _D ²⁰ = -49,0 ± 0,8°; c = 1,52% g/v in Aceton
55	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -CO-N(CH ₃) ₂	Oel
56	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CO-NH ₂	Smp. 144-145°
57	CH ₃	6-Cl	-CH-COO-C ₂ H ₅ CH ₃	Oel
58	CH ₃	4-sec. C ₄ H ₉ -O-	-CH-COOCH ₃ CH ₃	Sdp. 185° / 0,06 Torr
59	F	H	-CH-COOCH ₃ CH ₃	Sdp. 162° / 0,1 Torr
60	Cl	H	-CH-COOCH ₃ CH ₃	Sdp. 160° / 0,1 Torr
61	J	H	-CH-COOCH ₃ CH ₃	Sdp. 168-172° / 0,1 Torr
62	CH ₃	4-CH ₃	-CH-COOCH ₃ CH ₃	Sdp. 168-175° / 0,2 Torr
63	CH ₃	6-Cl	-CH-COOCH ₃ CH ₃	Smp. 80-87°

Dazu zählen auch Verbindungen der Formel:

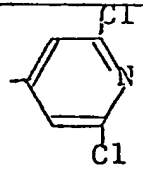
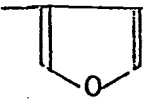
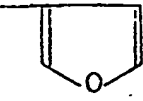
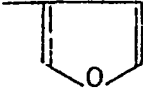
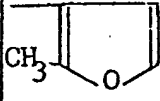
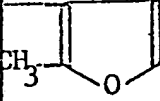
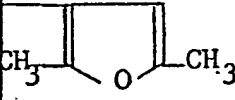
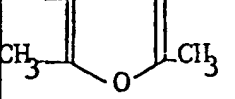
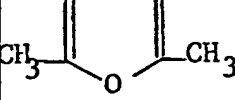


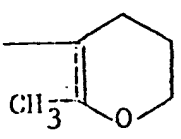
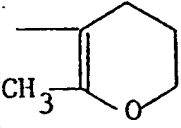
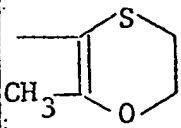
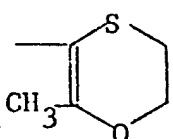
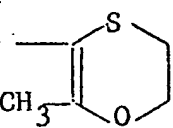
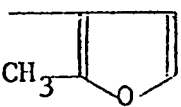
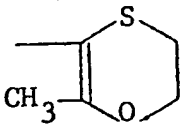
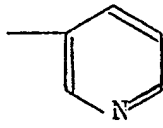
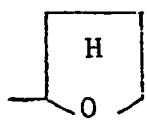
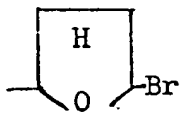
Verb.	R_1	R_2	$-X-R_3$	Physikal. Konstante
64	CH_3	6- CH_3	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CO}-\text{NHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Smp. 160-161°
65	CH_3	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Sdp. 175-182°/ 0,1 Torr
66	C_2H_5	6- C_2H_5	$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$	Smp. 180°
67	CH_3	6- CH_3	$-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$	Smp. 122-123°
68	CH_3	6- C_2H_5	$-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$	Smp. 120°
69	CH_3	6- CH_3	$-\text{CH}_2-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	Smp. 162-165°
70	CH_3	6- CH_3	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Smp. 108-112°
71	CH_3	5- CH_3	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Smp. 101-105°
72	CH_3	4- CH_3	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Smp. 104-108°
73	C_2H_5	6- C_2H_5	$-\text{CH}_2-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	Smp. 189-192°
74	CH_3	6- CH_3	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Smp. 109-110°

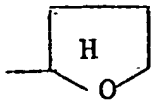
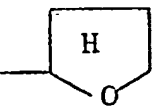
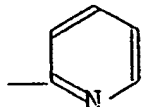
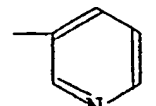
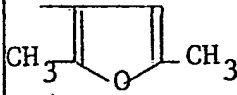
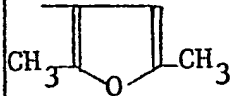
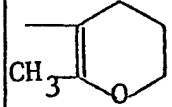
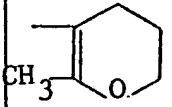
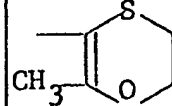
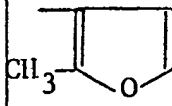
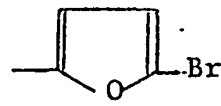
Ferner die Verbindungen der allgemeinen Formel:

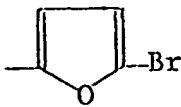
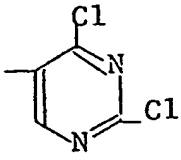
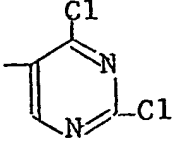
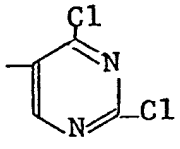


Verb.	R ₁	R ₂	-X-R ₃	R ₄	Physikal. Konstante
75	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 95-96°
76	CH ₃	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 85-87°
77	CH ₃	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 63-66°
78	CH ₃	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -COOCH ₃		Smp. 88-90°
79	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -CON(CH ₃) ₂		Smp. 148-152°
80	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 122-123°
81	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CONH ₂		Smp. 162-163°
82	CH ₃	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 95-97°

Verb.	R ₁	R ₂	-X-R ₃	R ₄	Physikal. Konstante
83	isoC ₃ H ₇	6-isoC ₃ H ₇	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 150-151°
84	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 97-98°
85	CH ₃	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 73-85°
86	CH ₃	6-C ₂ H ₅	$\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$		Smp. 76-77°
87	CH ₃	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 108-110°
88	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 138°
89	isoC ₃ H ₇	6-isoC ₃ H ₇	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		n _D ²⁰ 1.6900
90	CH ₃	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 120-122°
91	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 91-93°

Verb.	R ₁	R ₂	-X-R ₃	R ₄	Physikal. Konstante
92	CH ₃	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 110°
93	CH ₃	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 118-119°
94	CH ₃	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 126°
95	CH ₃	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 150-151°
96	CH ₃	6-CH ₃	$\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$		Smp. 81-83°
97	CH ₃	6-C ₂ H ₅	$\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$		Sdp. 190-210° /0,5 Torr
98	CH ₃	6-C ₂ H ₅	$\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$		Sdp. 190-195° /0,2 Torr
99	CH ₃	6-CH ₃	$\text{-CH}_2\text{-CCOCH}_3$		Smp. 75°
100	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Oel
101	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Oel

Verb.	R ₁	R ₂	-X-R ₃	R ₄	Physikal. Konstante
102	CH ₃	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Oel
103	Cl	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Oel
104	CH ₃ -O-	H	-CH ₂ -CONH ₂		Oel
105	CH ₃	4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Oel
106	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 91-93°
107	Cl	5-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Oel
108	Cl	5-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-CCOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Oel
109	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 99-100°
110	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 130°
111	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{-CO-NH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$		Smp. 85-88°
112	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 90-92°

Verb.	R ₁	R ₂	-X-R ₃	R ₄	Physikal. Konstante
113	CH ₃	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 102-104°
114	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 136-137°
115	CH ₃	6-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 142-145°
116	CH ₃	6-CH ₃	$\text{-CH}_2\text{-CON(CH}_3)_2$		Smp. 172-174°

Die Verbindungen der Formel I können für sich allein oder zusammen mit geeigneten Trägern und/oder anderen Zuschlagstoffen verwendet werden. Geeignete Träger und Zuschlagstoffe können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik üblichen Stoffen wie z.B. natürlichen oder regenerierten mineralischen Stoffen, Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Binde- oder Düngemitteln.

Der Gehalt an Wirkstoff in handelsfähigen Mitteln liegt zwischen 0,1 bis 90 %.

Zur Applikation können die Verbindungen der Formel I in den folgenden Aufarbeitungsformen vorliegen (wobei die Gewichts-Prozentangaben in Klammern vorteilhafte Mengen an Wirkstoff darstellen):

Feste Aufarbeitungsformen: Stäubemittel und Streumittel (bis zu 10%);
Granulate, Umhüllungsgranulate, Imprägnierungsgranulate und Homogengranulate (1 bis 80 %);

Flüssige Aufarbeitungsformen:

a) in Wasser dispergierbare Wirkstoffkonzentrate:

Spritzpulver (wetable powders) und Pasten
(25-90% in der Handelspackung, 0,01 bis 15 %
in gebrauchsfertiger Lösung);
Emulsions- und Lösungskonzentrate (10 bis 50 %;
0,01 bis 15 % in gebrauchsfertiger Lösung);

b) Lösungen (0,1 bis 20 %);

Die Wirkstoffe der Formel I vorliegender Erfindung können beispielsweise wie folgt formuliert werden:

25

Stäubemittel: Zur Herstellung eines a) 5%igen und b) 2%igen Stäubemittels werden die folgenden Stoffe verwendet:

- a) 5 Teile Wirkstoff
95 Teile Talkum;
- b) 2 Teile Wirkstoff
1 Teil hochdisperse Kieselsäure,
97 Teile Talkum;

Die Wirkstoffe werden mit den Trägerstoffen vermischt und vermahlen und können in dieser Form zur Anwendung versäubt werden.

Granulat: Zur Herstellung eines 5 %igen Granulates werden die folgenden Stoffe verwendet:

- 5 Teile Wirkstoff
- 0,25 Teile Epichlorhydrin,
- 0,25 Teile Cetylpolyglykoläther,
- 3,50 Teile Polyäthylenglykol
- 91 Teile Kaolin (Korngrösse 0,3 - 0,8 mm).

Die Aktivsubstanz wird mit Epichlorhydrin vermischt und mit 6 Teilen Aceton gelöst, hierauf wird Polyäthylenglykol und Cetylpolyglykoläther zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wird auf Kaolin aufgesprüht, und anschliessend wird das Aceton im Vakuum verdampft. Ein derartiges Mikrogranulat wird vorteilhaft zur Bekämpfung von Bodenpilzen verwendet.

Spritzpulver: Zur Herstellung eines a) 70 %igen b) 40 %igen c) und d) 25 %igen e) 10 %igen Spritzpulvers werden folgende Bestandteile verwendet:

- a) 70 Teile Wirkstoff
- 5 Teile Natriumdibutyl-naphthylsulfonat,
- 3 Teile Naphthalinsulfonsäuren-Phenolsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat 3:2:1,

2b

- 10 Teile Kaolin,
12 Teile Champagne-Kreide;
- b) 40 Teile Wirkstoff
5 Teile Ligninsulfonsäure-Natriumsalz,
1 Teil Dibutyl-naphthalinsulfonsäure-Natriumsalz,
54 Teile Kieselsäure;
- c) 25 Teile Wirkstoff
4,5 Teile Calcium-Ligninsulfonat,
1,9 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-
Gemisch (1:1),
1,5 Teile Natrium-dibutyl-naphthalinsulfonat,
19,5 Teile Kieselsäure,
19,5 Teile Champagne-Kreide,
28,1 Teile Kaolin;
- d) 25 Teile Wirkstoff
2,5 Teile Isooctylphenoxy-polyoxyäthylen-äthanol,
1,7 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-
Gemisch (1:1),
8,3 Teile Natriumaluminiumsilikat,
16,5 Teile Kieselgur,
46 Teile Kaolin;
- e) 10 Teile Wirkstoff
3 Teile Gemisch der Natriumsalze von gesättigten
Fettalkoholsulfaten,
5 Teile Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensat,
82 Teile Kaolin;

Die Wirkstoffe werden in geeigneten Mischern mit den Zuschlagstoffen innig vermischt und auf entsprechenden Mühlen und Walzen vermahlen. Man erhält Spritzpulver von vorzüglicher Benetzbarkeit und Schwebefähigkeit, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen und insbesondere zur Blattapplikation verwenden lassen.

Emulgierbare Konzentrate: Zur Herstellung eines 25%igen emulgierbaren Konzentrates werden folgende Stoffe verwendet:

25	Teile Wirkstoff
2,5	Teile epoxydiertes Pflanzenöl,
10	Teile eines Alkylarylsulfonat/Fettalkoholpolyglykoläther-Gemisches,
5	Teile Dimethylformamid,
57,5	Teile Xylol.

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden, die besonders zur Blattapplikation geeignet sind.

Die Verbindungen der Formel I können zur Verbreiterung ihres Wirkungsspektrums mit anderen geeigneten pestiziden oder den Pflanzenwuchs fördernden Wirkstoffen eingesetzt werden. Als Mischkomponenten seien beispielsweise folgende bekannte mikrobizide Wirkstoffe genannt, mit denen zusammen z.T. synergistisch gesteigerte Wirkungen erzielt werden:

Elementarer Schwefel
 Ammoniumpolysulfid
 Natriumpolysulfid
 Bariumpolysulfid
 Calciumpolysulfid und Calciumthiosulfat
 Calciumhypochlorit
 Borsäure
 Natriumtetraaborat-dekahydrat (BORAX)
 Zinkchlorid
 Magnesiumborat
 Nickelsulfat
 Kaliumchromat
 Bleiarsenat
 Cadmiumchlorid
 Cadmiumcarbonat
 Kupfer(I)oxyd (KUPFEROXID)
 Bordeaux-Brühe
 Kupfer(II)sulfat-pentahydrat (KUPFERSULFAT)
 Basisches Kupfer(II)chlorid (KUPFEROXICHLORID)
 Kupfer(II)phosphat
 Tribasisches Kupfer(II)sulfat (DREIBASISCHES KUPFERSULFAT)
 Basisches Kupfer(II)carbonat (KUPFERCARBONAT)
 Kupfer(II)-dihydrazin-sulfat
 Kupferamminkomplexe
 Kupfer(II)sulfat-Ammoniumcarbonat-Mischung
 Kupfer(II)chlorid-basisches Kupfer(II)sulfat-Mischung
 Basisches Kupfer(II)carbonat-Zinksalz-Mischung
 Kupfer(II)-Zink-chromat-Komplex (KUPFER ZINK CHROMAT)
 Kupfer(II)-Zink-cadmium-caesium-chromat-Komplex
 Kupfer(II)Salz der Gelsäure (KUPFEROLEAT)
 Kupfer(II)salze von Fettsäuren
 Kupfer(II)salz der Naphthensäure
 Kupfer(II)salz des 8-Hydroxychinolins
 Kupfer(II)salz des 1,2-Naphthochinonoxims-(2)
 Kupfer(II)salz des 3-Phenylsalicylats
 Bis-(tri-n-butylzinn)oxid
 Triphenylzinnhydroxyd (MENTINHYDROXID)
 Triphenylzinnacetat (FENTINACETAT)
 Bis-(tributylzinn)succinat
 Quecksilber(I)chlorid (KALOMEL)
 Quecksilber(I)chlorid
 Quecksilber(II)oxyd
 Quecksilber-Zink-chromat-Komplex
 Quecksilber(II)lactat
 Äthylquecksilberchlorid
 2-Hydroxyäthylquecksilberacetat
 Äthylquecksilberisothiocyanat
 3-Aethoxypropylquecksilberbromid
 Chlormethoxypropylquecksilberacetat
 Methoxyäthylquecksilberchlorid
 2-Methoxyäthylquecksilbersilikat
 Bis-(methylquecksilber)sulfat
 Bis-(methylquecksilber)ammoniumacetat
 Äthylquecksilberacetat
 2-Methoxyäthylquecksilberacetat
 Äthylquecksilberphosphat
 Isopropylmethylquecksilberacetat

Methylquecksilbercyanid
 Methylquecksilberbenzoat
 N-Cyano-N'-(methylquecksilber)guanidin
 Methylquecksilberpentachlorphenolat
 Äthylquecksilber-2,3-dihydroxypropylmerkaptid
 Methylquecksilber-2-hydroxychinolat (Ortho LM)
 N-(Methylquecksilber)-1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo [2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximid
 N-(Äthylquecksilber)-1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximid
 Natriumsalz des Äthylquecksilberthiosalicylats
 N-(Äthylquecksilber)-p-toluolsulfonsäureanilid
 Phenylquecksilberacetat (PAM)
 Phenylquecksilberpropionat
 Phenylquecksilbertriäthanolammoniumlactat (PAS)
 Phenylquecksilberharnstoff
 N-(Phenylquecksilber)-1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo [2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximid
 Phenylquecksilberdimethyldithiocarbamat
 Phenylquecksilberformamid
 Phenylquecksilberchlorid
 Phenylquecksilberacetat
 Phenylquecksilberbenzoat
 Phenylquecksilberborat
 Phenylquecksilberhydroxyd
 Phenylquecksilberjodid
 Basisches Phenylquecksilbernitrat
 Phenylquecksilbermonoäthanolaminlactat
 Phenylquecksilbersalicylat
 Hydroxyquecksilberchlorphenol
 Hydroxyquecksilbertrichlorphenol
 Hydroxyquecksilbernitrophenol
 N-Phenylquecksilberäthylendiamin
 Phenylquecksilbermonoäthanolammoniumacetat
 Pyridylquecksilberacetat
 Diphenylquecksilber-3-hydroxychinolat
 Quecksilber(II)-Komplex mit organische Phosphaten
 Mischung von Methylquecksilber-2,3-dihydroxypropylmerkaptid und Methylquecksilberacetat
 Mischung von Äthylquecksilber-2,3-dihydroxypropylmerkaptid und Äthylquecksilberacetat
 Mischung von Hydroxyquecksilberchlorphenol und Hydroxyquecksilbernitrophenol
 Quecksilber-Cadmium-organischer Komplex

 Cadmiumsuccinat
 Cadmium-di-n-propyl-xanthogenat
 Cadmium-8-hydroxychinolat
 Phenylaminocadmiumacetat
 Phenylaminocadmiumlactat
 Methylarsinsulfid
 Zinkoktat
 Zinkoleat
 Formalin
 Paraformaldehyd
 Acrolein
 Methylbromid
 Methylisothiocyanat
 Tetraiodäthylen
 1,3-Dichlorpropen und verwandte chlorierte C₃-Kohlenwasserstoffe
 1-Chlor-3-brompropen(i)

trans-1,4-Dibrombuten(2)
 1,3-Dichlorpropen(1)
 1-Chlor-2-nitro-propan
 2-Chlor-1-nitropropan
 Trichlornitromethan
 Dichlortetrafluoraceton
 Natriumsalz der Propionsäure
 Calciumsalz der Propionsäure
 Chlorfurnarsäure-bis- β -chloräthylester
 Sorbinsäure und deren Kaliumsalz
 2-Propen-1,1-diolacetat
 2-Aminobutan
 Dodecylguanidinacetat (dodine)
 Dodecylguanidinphthalat
 α -Chloracetyl-1,3-aminopropionitril
 α -Bromacetylvalinamid
 1,2-Dichlor-1-(methylsulfonyl)-äthylen
 1,2-Dichlor-1-(butylsulfonyl)-äthylen
 trans-1,2-Bis-(n-propylsulfonyl)-äthylen

 p-Dichlorbenzol
 Hexachlorbenzol (HCB)
 1,2,4,5-Tetrachlor-4-nitrobenzol (TECHAZEN)
 Pentachlornitrobenzol (QUINTOZEN)
 1,3,4-Trichlor-2,4,6-trinitrobenzol
 Isomerenmischung von 1,3,4-Trichlor-2,6-dinitrobenzol und 1,2,3-Trichlor-4,6-dinitrobenzol
 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalsäurenitril
 2,4-Dinitrophenyl-thiocyanat
 Diphenyl
 O-Nitrodiphenyl
 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin
 Acenaphthen
 2,4,6-Trichlorphenol
 2,4,5-Trichlorphenol
 2,4,5-Trichlorphenylacetat
 2,4,5-Trichlorphenyl-chloracetat
 Trichlorphenol, Zinksalz
 m-Kresylacetat
 2,3,4,6-Tetrachlorphenol
 Pentachlorphenol (PCP)
 O-Dihydroxybenzol
 2,4-Dioxy-n-hexylbenzol
 2-Phenylphenol
 3,5-Dibromsalicylaldehyd
 2-Benzyl-4-chlorphenol
 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dichlor-diphenyläthan (DICHLORPHEN)
 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5',6,6'-hexachlor-diphenyläthan
 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dichlor-diphenylsulfid
 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetrachlor-diphenylsulfid
 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetrachlor-diphenylsulfid-di-Natriumsalz
 4-Chlor-O-phenylphenol
 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol (CHLORHEB)
 Salicylanilid
 Wismutsalicylat
 Mit Chlor oder Brom halogeniertes Trifluormethylsalicylanilid

Bromiertes Salicylanilid

(3,5-Dicethyl-4-chlorphenoxy)-äthanol

2-(1-Methyl-n-propyl)-4,6-dinitrophenyl-2-methylcrotonat (BINAPACRYL)

2-(1-Methyl-n-propyl)-4,6-dinitrophenylisopropylcarbonat (DINOOUTON)

2-(1-Methyl-n-heptyl)-4,6-dinitrophenylcrotonat (DINOCAP)

Methyl-2,6-dinitro-4-(1-äthyl-hexyl)phenylcarbonat + Methyl-2,6-dinitro-4-(1-propyl-pentyl)phenylcarbonat (DINOCTG)

4-Konyl-2,6-dinitro-phenylbutyrat

S-Methyl-2-(1-methyl-n-heptyl)-4,6-dinitrophenylthiocarbonat

2,6-Dichlor-4-nitroanilin (DICHLORAN)

2-Cyanoäthyl-N-phenylcarbamat

Propynyl-N-phenylcarbamat

 α -(2-Bromacetoxy)-acetanilid

2,3,5,6-Tetrachlor-benzochinon(1,4) (CHLORANIL)

2,3-Dichlor-naphthochinon(1,4) (DICHLON)

2-Amino-3-chlor-naphthochinon(1,4)

2-Chlor-3-acetamino-naphthochinon(1,4)

4-Methyl-2,3,5,10-tetrahydro-3,5,10-trioxo-4H4-H-naphtho (1,3,-b)-1,4-triazin

2,3,6,7-Tetrachloro-4a,8a-epoxy-1,2,3,4,4a,8a-hexahydro-1,4-methanonaphthalin-5,8-dion

Chinonoximbenzoylhydrazon (BEIQUINOX)

N-Trichlormethylthio)phthalimid (FOLPET)

N-(Trichlormethylthio)cyclohex-4-en-1,2-dicarboximid (CAPTAN)

N-(1,1,2,2-tetrachloräthylthio)cyclohex-4-en-1,2-dicarboximid (CAPTAFOL)

N-Methansulfonyl-N-trichlormethylthio-p-chloranilin

N'-Dichlorfluormethylthio-N,N-dimethyl-N'-phenylsulfamid (DICHORFLUAMID)

S-(2-Pyridyl-1-oxyl)-S'-trichlormethyl-disulfid; Hydrochlorid

O,O,O-Trimethylthiophosphat

O,O-Diäthyl-phthalimidophosphonothioat

5-Amino-bis-(dimethylamido)phosphinyl-3-phenyl-1,2,4-triazol (TRIAMIPHOS)

5-Methylamino-bis-(dimethylamido)phosphinyl-3-phenyl-1,2,4-triazol

O,O-Diäthyl-O-2-pyrazinyl-phosphorthioat

O-Aethyl-S,S-diphenyl-dithiophosphat

O-Aethyl-S-benzyl-phenyldithiophosphonat

O,O-Diäthyl-S-benzyl-thiophosphat

Zinksalz der Dithiocarbaminsäure

Natrium-N-methyl-dithiocarbamat (METHAM)

Natrium-N-methoxyäthyl-dithiocarbamat

Natrium-N,N-dimethyl-dithiocarbamat (DDC)

Ammonium-N,N-dimethyl-dithiocarbamat

Zink-N,N-dimethyl-dithiocarbamat (ZIRAM)

Eisen-N,N-dimethyl-dithiocarbamat (FERBA)

Kupfer-N,N-dimethyl-dithiocarbamat

Dinatrium-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat (NABAM)

Zink-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat (ZINEB)

Eisen-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat

Mangan(II)-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat (MANEB)

Calcium-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat

Ammonium-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat

Zink-propylen-1,2-bis-dithiocarbamat (EZINEB) (PROPINEB)

Bis (dimethylthiocarbanyl)-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat

Komplex bestehend aus (MANEB) und Zinksalz (MANCOZEB)

Tetraäthylthiuram monosulfid

Bis-(N,N-diethylthiocarbanylmerkapt)-methylarsin

Tetramethylthiuramdisulfid (THIRAM)

Dipyrrolidylthiuraadisulfid
 N,N'-Bis-(dimethylamino)thiuraadisulfid
 Polyäthylenthauransulfid
 Komplex bestehend aus (ZINC) und polyäthylenthauradisulfid (METIRAM)
 Bis-(3,4-dichlor-2(5)-furanoyl)äther (mucachloric anhydric)
 2-Methoxymethyl-5-nitrofuran
 5-Nitro-furfuraldoxim-(2)
 5-Nitro-furfuryl-amidoxim-(2)
 1-Oxy-3-acetyl-6-methyl-cyclohexen-(5)dion-(2,4) (dehydroacetic acid)
 3-[-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyäthyl]-glutarimid (cycloheximide)
 Phthalimid
 Pyridin-2-thiol-1-oxyd-bzw. 1-Hydroxypyridin-2-thion
 Zinksalz des Pyridin-2-thiol-1-oxys
 Mangan(II)salz des Pyridin-2-thiol-1-oxys
 S-1(1-Oxido-2-pyridyl)isothiuroniumchlorid
 α,α -bis(4-Chlorphenyl)-3-pyridinmethanol (PARIKOL)
 8-Hydroxychinolin (8-QUINOLINOL)
 8-Hydroxychinolin-sulfat (CHIKOSOL)
 Benzoyl-8-hydroxychinolin-salicylat
 3-(2-Methylpiperidino)propyl-3,4-dichlorbenzoat
 6-Aethoxy-1,2-dihydro-2,2,4-trimethylchinolin (ETHOXYQUIN)
 N-Lauryl-isochinoliniumamid
 9-(p-n-Hexyloxyphenyl)-10-methyl-acridiniumchlorid
 9-(p-n-Hexyloxyphenyl)-10-methyl-acridinium-p-toluolsulfonat
 2-n-Heptadecylimidazolidinacetat (GLYODIN)
 1-Hydroxyäthyl-2-heptadecylimidazolidin
 1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-nitrosopyrazol
 1-p-Chlorphenyl-3,5-dimethyl-4-nitrosopyrazol
 1-p-Sulfamylphenyl-3,5-dimethyl-4-nitrosopyrazol
 N-(1-Phenyl-2-nitropropyl)piperazin
 2-Dimethylamino-6-methyl-5-n-butyl-4-hydroxy-pyrimidin
 N-Dodecyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin
 N-Dodecyl-2-methyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin
 2-n-Heptadecyltetrahydropyrimidin
 1-(4-Amino-4-propyl-5-pyrimidyl-methyl)-2-methylpyridiniumchloridhydroxychlorid
 2-(2'-Furyl)-benzimidazol (FURIDAZOL)
 3-Dodecyl-1-methyl-2-phenylbenzimidazolium-ferricyanid
 Methyl-N-benzimidazol-2-yl-N-(butylcarbamoyl)carbamat (BENOMYL)
 2-(O-Chloranilino)-4,6-dichlor-sym.-triazin
 2-Aethylamino-6-methyl-5-n-butyl-4-hydroxy pyrimidin
 5-Chlor-4-phenyl-1,2-dithiol-3-on
 2,3-Dicyano-1,4-dithia-anthrachinon (DITHIANON)
 2-(4-Thiazolyl)-benzimidazol
 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazon (DRAZOLON)
 Thiazolidinen-4-thion-(2) (RHODANIN)
 3-(p-Chlorphenyl)-5-methylrhodanin
 3,5-Dimethyltetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion (DAZOMET)
 3,3'-Aethylen-bis-(tetrahydro-4,6-dimethyl)-2H-1,3,5-thiadiazin-2-thion (MILNEB)
 3-Benzylidenamino-4-phenylthiazolin-2-thion
 6-Chlorbenzthiazol-2-thiol, Zinksalz
 6- β -Diäthylamino-äthoxy-2-dimethylamino-benzthiazol dihydrochlorid
 Monoäthanolammonium-benzthiazol-2-thiol
 Laurylpyridinium-5-chlor-2-merkaptoberzthiazol

Zink- und Natriumsalze des 2-Merthaptobenzthiazols und O-methylthiocarbamats

6-(β -Diäthylaminoäthoxy)-2-dimethylaminobenzthiazol-dihydrochlorid

3-Trichloräthylthiobenzothiazolon

3-Trichloräthylthiobenzoxazon

3-(Trichloräthyl)-5-äthoxy-1,2,4-thiadiazol

6-Methyl-2-oxo-1,3-dithiolo[4,5-b]-chinoxalin (QUIKUMETHIONAT)

2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]-chinoxalin (THIOQUIKUX)

2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathin

3,3,4,4-Tetrachlorotetrahydrothiophen-1,1-dioxyd

2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathin-4,4-dioxyd

Äthyl-trimethylammoniumbromid

n-Alkyl(C₁₂, C₁₄, C₁₆) dimethylbenzylammoniumchlorid

Alkenyl-dimethyläthylammoniumbromid

Dialkyldimethylammoniumbromid

Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid

Alkyl C₉-C₁₅ tolylmethyltrimethylammoniumchlorid

Di-isobutylkresoxyäthoxyäthylidimethylbenzylammoniumchlorid

p-Di-isobutylphenoxyäthoxyäthylidimethylbenzylammoniumchlorid

Benzoyltrimethylammoniumbromid

Glitoxin

2,4-Diguanidino-3,5,6-trihydroxycyclohexyl 5-deoxy-2-O-(2-deoxy-2-methylamino- α -L-glucopyranosyl)3-C-formyl- β -L-lyxopentofuranosid (STREPTOMYCIN)

7-Chlor-4,6-dimethoxycyclohexan-3-on-2-spiro-1'-(2'-methoxy-6'-methylcyclohex-2'-en-4'on) (GRISEOFULVIN)

4-Dimethylamino-1,4,4 α ,5,5 α ,6,11,12 α -octahydro-3,5,6,10,12,12 α -hexahydroxy-6-methyl-1,11-dioxo-2-naphthacencarboximid (OXYTETRACYCLIN)

7-Chlor-4-dimethylamino-1,4,4 α ,5,5 α ,6,11,12 α -octahydro-3,6,10,12,12 α -pentahydroxy-6-methyl-1,11-dioxo-2-naphthacencarboximid (CHLORTETRACYCLIN)

(PIMARICIN)

(LANCOSYCIN)

(PHLEOMYCIN)

(KASUGAMYCIN)

(PHYTOACTIN)

O(-)-threo-2,2-dichlor-N-[3-hydroxy- α -(hydroxymethyl)-p-nitrophen-äthyl]acetamid (CHLORAMPHENICOL)

Blasticidin-S-benzylamino-benzolsulfonat

N-(3-nitrophenyl)itaconimid

Phenoxyessigsäure

Natrium-p-dimethylamino-benzoldiazosulfonat

Acrolein-phenylhydrazon

2-Chloracetaldehyd(2,4-dinitrophenyl)-hydrazon

2-Chlor-3-(tolylsulfonyl)-propionitril

1-Chlor-2-phenyl-pentan-diol(4,5)-thion(3)

p-Nonylphenoxypropyläthyläthanol-Jod-Komplex

(α -Nitroäthyl)-O-chlorbenzylthioäthylamin-hydrochlorid

3-(p.-t.-butyl-phenylsulfonyl)acrylonitril

Oktachlorcyclohexanon

Pentachlorbenzylalkohol

Pentachlorbenzylacetat

Pentachlorbenzaldehyd-cyanhydrin

2-Norcamphänmethanol

2,6-Bis-(dimethylaminomethyl)-cyclohexanon

Decachloroctahydro-1,3,4- α -etheno-2H-cyclobuta[cd]-pentalen-2-on

1-(3-Chlorallyl)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantanchlorid

Kohlenteer und Hochofenteer

Mischung Nickelsulfat-Maneb
Mischung Maneb-Merkaptobenzthiazol
Mischung Zineb-Merkaptobenzthiazol
Mischung Zineb-Nickel(II)-chlorid
Mischung Zineb-Nickel(II)-sulfat
Mischung Ziram-basisches Kupfersulfat
Mischung Ziram-Zink-merkaptobenzthiazol
Mischung Thiram-Cadmiumchloridhydrat
Mischung Thiram-Hydroxyquecksilberchlorphenol
Mischung Thiram-Phenylquecksilberacetat
Mischung Polyäthylen-bis-thiuramsulfid-Kupferoxychlorid
Mischung Methylarsin-bis-(dimethyldithiocarbamat)-ziram-thiram
Mischung Folpet-Phenylquecksilberacetat
Mischung Dodine-Ferbam-Schwefel
Mischung Dithianon-Kupferoxychlorid
Mischung Dichlone-Ferbam-Schwefel
Mischung Dinocap-dinitrooctylphenol
Mischung Captan-quintozone-tribasischem Kupfersulfat
Mischung Cadmiumpropionat-Phenylquecksilberpropionat
Formaldehyd-Harnstoff-Mischung
Mischung Phenylammoniumcadmiumdilactat-Phenylquecksilberformamid
Mischung basisches Kupfersulfat-Zinksalze

Beispiel 4

Wirkung gegen *Phytophthora infestans* auf *Solanum lycopersicum* (=Tomaten).

Ia) Residual-präventive Wirkung

Solanum lycopersicum- Pflanzen der Sorte "Roter Gnom" werden nach 3-wöchiger Anzucht nach dem Besprühen mit einer 0,05 % Aktivsubstanz enthaltenden Brühe (hergestellt aus der zu einem Spritzpulver aufgearbeiteten Wirksubstanz) und deren Antrocknen mit einer Zoosporensuspension von *Phytophthora infestans* infiziert. Sie bleiben dann während 6 Tagen in einer Klimakammer bei 18 bis 20° und hoher Luftfeuchtigkeit, die mittels eines künstlichen Sprühnebels erzeugt wird. Nach dieser Zeit zeigen sich typische Blattflecken. Ihre Anzahl und Grösse sind der Bewertungsmassstab für die geprüfte Substanz.

Ib) Kurative Wirkung

Tomatenpflanzen der Sorte "Roter Gnom" werden nach dreiwöchiger Anzucht mit einer Zoosporensuspension des Pilzes besprüht und in einer Kabine bei 18 bis 20° und gesättigter Luftfeuchtigkeit inkubiert. Unterbruch der Befeuchtung nach 24 Stunden. Nach dem Abtrocknen der Pflanzen werden diese mit einer Brühe besprüht, die die als Spritzpulver formulierte Wirksubstanz in einer Konzentration von 0,05 % enthält. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen wieder in der Feuchtkabine während 4 Tagen aufgestellt. Anzahl und Grösse der nach dieser Zeit auftretenden typischen Blattflecken sind der Bewertungsmassstab für die Wirksamkeit der geprüften Substanzen.

II) Präventiv-Systemische Wirkung

Die als Spritzpulver formulierte Wirksubstanz wird in einer Konzentration von 0,05 % (bezogen auf das Bodenvolumen) auf die Bodenoberfläche von drei Wochen alten eingetopften Tomatenpflanzen der Sorte "Roter Gnom" gegeben. Nach dreitägiger Wartezeit wird die Blattunterseite der Pflanzen mit einer Zoosporensuspension von *Phytophthora infestans* besprüht. Sie werden dann 5 Tage in einer Sprühkabine bei 18 bis 20° und gesättigter Luftfeuchtigkeit gehalten. Nach dieser Zeit bilden sich typische Blattflecken, deren Anzahl und Grösse zur Bewertung der Wirksamkeit der geprüften Substanzen dienen.

In diesen drei Versuchen zeigen die Verbindungen der Formel I die in der folgenden Tabelle dargelegte starke blattfungizide Wirkung.

Tabelle zu Beispiel 4

Verb.Nr.	Pilzbefall in Prozent	Verb.Nr.	Pilzbefall in Prozent
1	0-5 %	54	0 - 5 %
2	< 20 %	57	< 20 %
3	< 20 %	63	< 20 %
4	0-5 %	65	0 - 5 %
6	< 20 %	70	< 20 %
7	< 20 %	74	0 - 5 %
8	0-5 %	75	< 20 %
9	< 20 %	76	20 - 40 %
12	< 20 %	80	< 20 %
13	< 20 %	84	< 20 %
14	< 20 %	87	< 20 %
15	< 20 %	88	< 20 %
16	< 20 %	91	< 20 %
17	20-40 %	93	< 20 %
19	< 20 %	95	< 20 %
25	0-5 %	100	< 20 %
27	< 20 %	102	< 20 %
28	0-5 %	106	< 20 %
29	< 20 %	109	< 20 %
31	< 20 %	110	< 20 %
32	0-5 %	112	0 - 5 %
35	< 20 %	113	< 20 %
42	< 20 %	114	< 20 %
53	0-5 %	115	< 20 %

Die Verbindungen Nr. 1,4,8,53,65,74 und 112 minderten in den gleichen Tests bei Anwendungskonzentrationen von nur 0,02 % den Pilzbefall auf < 20 %, die Verbindung Nr. 54 (=D-Form der Verbindung Nr. 53) auf nur 0-5 %.

Beispiel 5

Wirkung gegen *Plasmopara viticola* (Bert. et Curt.) (Berl. et DeToni) auf Reben

a) Residual-präventive Wirkung

Im Gewächshaus wurden Rebenstecklinge der Sorte "Chasselas" herangezogen. Im 10-Blatt-Stadium wurden 3 Pflanzen mit einer aus der als Spritzpulver formulierten Wirksubstanz hergestellten Brühe (0,05 % Wirkstoff) besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen auf der Blattunterseite mit der Sporensuspension des Pilzes gleichmässig infiziert. Die Pflanzen wurden anschliessend während 8 Tagen in einer Feuchtkammer gehalten. Nach dieser Zeit zeigten sich deutliche Krankheitssymptome an den Kontrollpflanzen. Anzahl und Grösse der Infektionsstellen an den behandelten Pflanzen dienten als Bewertungsmassstab für die Wirksamkeit der geprüften Substanzen.

b) Kurative Wirkung

Rebenstecklinge der Sorte "Chasselas" wurden im Gewächshaus herangezogen und im 10-Blatt-Stadium mit einer Sporensuspension von *Plasmopara viticola* an der Blattunterseite infiziert. Nach 24 Std. Aufenthalt in der Feuchtkabine wurden die Pflanzen mit einer 0,05igen Wirkstoffbrühe besprüht, die aus einem Spritzpulver des Wirkstoffs hergestellt worden war. Anschliessend wurden die Pflanzen 7 Tage weiterhin in

der Feuchtkabine gehalten. Nach dieser Zeit zeigten sich die Krankheitssymptome an den Kontrollpflanzen. Anzahl und Grösse der Infektionsstellen an den behandelten Pflanzen dienten als Bewertungsmassstab für die Wirksamkeit der geprüften Substanzen.

Die Verbindungen der Formel I zeigten überwiegend gute blattfungizide Wirkungen in diesen beiden Versuchen. Mit den in der Tabelle zu Beispiel 4 genannten Verbindungen wurde der Pilzbefall durchweg auf $< 20\%$ reduziert, teilweise, wie z.B. bei den Verbindungen Nr. 1, 53, 54 trat fast kein Befall auf (0-5 %).

Beispiel 6

Wirkung gegen Erysiphe graminis auf Hordeum vulgare (Gerste)

Residual-protective Wirkung

Ca. 8 cm hohe Gerstenpflanzen wurden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,05 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 48 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit Konidien des Pilzes bestäubt. Die infizierten Gerstenpflanzen wurden in einem Gewächshaus bei ca. 22° C aufgestellt und der Pilzbefall nach 10 Tagen beurteilt.

Ein Teil der Verbindungen der Formel I, z.B. die Verbindungen Nr. 76 und 77 zeigen in diesem Test eine Reduktion des Pilzbefalls auf $< 20\%$.

Beispiel 7

Wirkung gegen Pythium debaryanum an Beta vulgaris (Zuckerrübe)

a) Wirkung nach Bodenapplikation

Der Pilz wird auf sterilen Haferkörnern kultiviert und einer Erde-Sand-Mischung beigegeben. Die so infizierte Erde wird in Blumentöpfe abgefüllt und mit Zuckerrübensamen besät. Gleich nach der Aussaat werden die als Spritzpulver formulierten Versuchspräparate als wässrige Suspensionen über die Erde gegossen (20 ppm Wirkstoff bezogen auf das Erdvolumen).

Die Töpfe werden darauf während 2-3 Wochen im Gewächshaus bei 20-24° C aufgestellt. Die Erde wird dabei durch leichtes Besprühen mit Wasser gleichmässig feucht gehalten. Bei der Auswertung der Tests wird der Auflauf der Zuckerrübenpflanzen sowie der Anteil gesunder und kranker Pflanzen bestimmt.

b) Wirkung nach Beizapplikation

Der Pilz wird auf sterilen Haferkörnern kultiviert und einer Erde-Sand-Mischung beigegeben. Die so infizierte Erde wird in Blumentöpfe abgefüllt, und mit Zuckerrübensamen besät, die mit den als Beizpulver formulierten Versuchspräparaten gebeizt worden sind (1000 ppm Wirkstoff bezogen auf das Samengewicht). Die besäten Töpfe werden während 2-3 Wochen im Gewächshaus bei 20-24° C aufgestellt. Die Erde wird dabei durch leichtes Besprühen mit Wasser gleichmässig feucht gehalten. Bei der Auswertung wird der Auflauf der Zuckerrübenpflanzen sowie der Anteil gesunder und kranker Pflanzen bestimmt.

Nach der Behandlung mit den Wirkstoffen der Formel I liefen, sowohl unter den Testbedingungen a) wie b) mehr als 85 % der Zuckerrübenpflanzen auf und hatten ein gesundes Aussehen. Bei der unbehandelten Kontrolle liefen weniger als 20 % Pflanzen mit zum Teil kränklichem Aussehen auf.

Beispiel 8

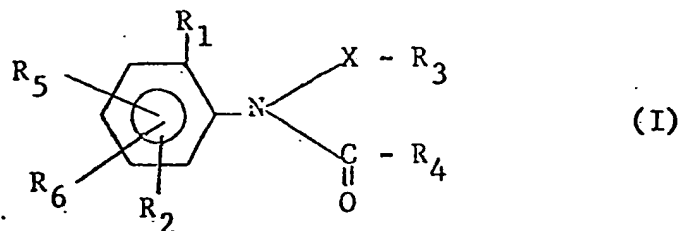
Wuchshemmung an Gräsern

Auf einem etablierten Freiland-Rasen bestehend aus den Gräsern Lolium perenne, Poa pratensis und Festuca rubra wurden Parzellen von 3 m² Grösse zwei Tage nach dem ersten Schnitt im Frühjahr mit wässrigen Zubereitungen eines Wirkstoffs der Formel I besprüht. Die eingesetzte Wirkstoffmenge betrug umgerechnet 5 kg AS/pro Hektar. Unbehandelte Parzellen wurden als Kontrollen belassen. 6 Wochen nach der Applikation wurde die mittlere

Wuchshöhe der Gräser in behandelten und unbehandelten Parzellen ermittelt. Die mit den Wirkstoffen behandelte Grasnarbe war gleichmässig kompakt und hatte ein gesundes Aussehen. Insbesondere Wirkstoffe der Formel I, worin $-X-R_3$ den für Formel I definierten Rest $-CO-N(R'')(R''')$ bedeutet, zeigten starke oder fast vollständige Wuchsheimmung.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I



worin

R_1 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen,

R_2 Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl oder Halogen,

R_5 Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl oder Halogen

R_6 Wasserstoff oder Methyl sind, wobei die Gesamtzahl von C-Atomen der Substituenten R_1 , R_2 , R_5 und R_6 im Phenylring die Zahl 8 nicht übersteigt,

X $-CH_2-$ oder $-CH(\overset{CH_3}{})-$,

R_3 $-COOR'$ oder $-CON \begin{matrix} R'' \\ R''' \end{matrix}$ darstellen, wobei

R' , R'' und R''' unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Aethyl bedeuten und

R_4 einen gegebenenfalls durch Methyl und/ oder Halogen substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest mit 1 oder 2 Heteroatomen bedeutet, mit der Massgabe, dass der Phenylring einen weiteren Substituenten enthält, wenn er in 2,6- oder in 2,3,6-Stellung durch Methyl substituiert ist und wenn gleichzeitig R_4 den 2-Furanylrest und $-X-R_3$ den α -Propionsäuremethylester bedeuten.

2. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, worin

R_1 Methyl bedeutet, R_2 in ortho-Position zur Aminogruppe

steht und Methyl, Aethyl oder Chlor bedeutet, $-X-R_3$ die Gruppierung $-CH(\overset{CH_3}{})-COOR'$ besitzt, während R_4 , R_5 , R_6 und R' die

angegebene Bedeutung haben.

3. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 2, worin R_4 einen gegebenenfalls durch eine oder zwei Methylgruppen substituierten 3-Furanylrest bedeutet.

4. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 2, worin R_4 einen 2-Furanylrest bedeutet.

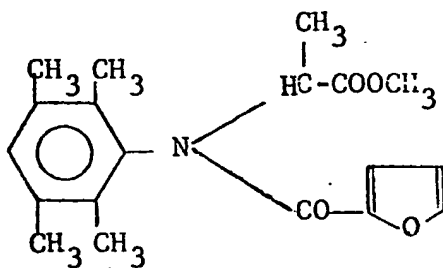
5. Verbindungen der Formel I gemäss einem der Ansprüche 3 oder 4, worin $-X-R_3$ die α -Propionsäuremethylester-Gruppe darstellt und worin die Gesamtzahl von C-Atomen bei den Substituenten R_1 , R_2 , R_5 und R_6 die Zahl 4 nicht übersteigt.

6. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 5, die sich vom 2,3,5,6-Tetramethylanilin, 2,6-Dimethyl-3-äthylanilin oder einem anderen — durch R_5 oder R_6 substituierten 2,6-Dimethylanilin ableiten.

7. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 2, worin R_4 den 2-Thienylrest bedeutet.

8. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, worin R_1 Methyl oder Aethyl bedeutet, R_2 in ortho-Position zur Aminogruppe steht und Methyl, Aethyl oder Chlor bedeutet, $-X-R_3$ die Gruppierung $-\text{CH}_2-\text{CON}(\text{R}'')(\text{R}''')$ darstellt, während R_4 , R_5 , R_6 , R'' und R''' die angegebene Bedeutung haben.

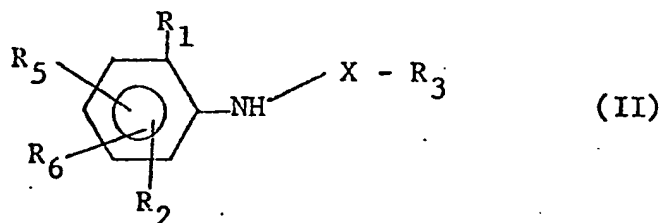
9. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-(furan-(2'')-carbonyl)-2,3,5,6-tetramethylanilin der Formel



gemäss Anspruch 1.

2513732

10. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-(furan(2'')-carbonyl)-2,3-dimethyl-6-chloranilin gemäss Anspruch 1.
11. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-(furan(2'')-carbonyl)-2,6-dimethyl-3-äthylanilin gemäss Anspruch 1.
12. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-(thienyl(2'')-carbonyl)-2,6-dimethylanilin gemäss Anspruch 1.
13. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-(pyridyl(4'')-carbonyl)-2-methyl-6-chloranilin gemäss Anspruch 1.
14. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-(pyridyl(4'')-carbonyl)-2,6-dimethylanilin gemäss Anspruch 1.
15. Die Verbindung N-(1'-Methoxycarbonyl-äthyl)-N-(5''-bromfuralyl(2'')-carbonyl)-2,6-dimethylanilin gemäss Anspruch 1.
16. Die enantiomeren D-Konfigurationen der Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, worin X die Gruppe $\begin{array}{c} \text{-CH-} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ bedeutet.
17. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1 durch Acylierung einer Verbindung der Formel II



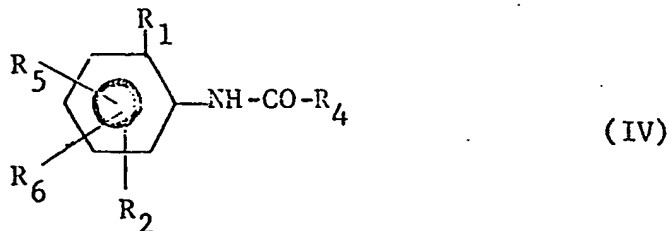
mit einer Carbonsäure der Formel III



oder ihrem Säurehalogenid, Säureanhydrid, Ester oder einem ihrer Säureamide, worin die Substituenten R_1 bis R_6 und X die für Formel I angegebene Bedeutung haben.

509842/1025

18. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I
gemäss Anspruch 1 durch Reaktion von Acylaniliden der Formel IV



mit anfangs Butyl-Lithium oder Na-Hydrid zum entsprechenden
Alkalisalz und Weiterreaktion mit einer Verbindung der Formel V



oder durch direkte Reaktion der Verbindung IV mit der Verbindung
V in Gegenwart eines Alkalicarbonats als Protonenakzeptor, wobei
die Substituenten R_1 bis R_6 und X in den Formeln IV und V die für
Formel I gegebene Bedeutung haben, während "Hal" für ein
Halogenatom steht.

19. Mikrobizide und das Pflanzenwachstum regulierende Mittel,
enthaltend als Wirkstoff eine Verbindung gemäss Anspruch 1,
zusammen mit geeigneten Trägerstoffen und/oder applikations-
fördernden Zusätzen.

20. Mittel gemäss Anspruch 19, enthaltend eine Verbindung gemäss
einem der Ansprüche 2 bis 16.

21. Verwendung von Verbindungen der Formel I des Anspruchs 1 zur
Bekämpfung phytopathogener Pilze.

22. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäss einem der
Ansprüche 2 bis 16 zur Bekämpfung phytopathogener Pilze.

23. Verwendung von Verbindungen gemäss Anspruch 8 zur
Regulierung des Pflanzenwachstums.